云　南　植　物　研　究　2003，25（6）：711～715
Acta Botanica Yunnanica

大叶仙茅中一个新的木脂素苷

李　宁，谭宁华，周　俊[*]
（中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室，云南 昆明　650204）

摘要：从采自云南西双版纳的大叶仙茅（*Curculigo capitulata*）中分离得到一个新的木脂素苷和 8 个已知化合物，通过光谱方法、化学方法和与参考文献比较（质谱，氢谱和碳谱）的方法鉴定了它们的结构。其中化合物 2～7 为首次从该植物中分离得到。

关键词：仙茅；仙茅科；木质素苷

中图分类号：Q 946　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**0253－2700（2003）06－0711－05

A New Lignan Glycoside from *Curculigo capitulata*

LI Ning，TAN Ning-Hua，ZHOU Jun[*]
（*State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China*，*Kunming Institute of Botany*，
Chinese Academy of Sciences，Kunming 650204，China）

Abstract： A new lignan glycoside，4，4′-dimethoxy-3′-hydroxy-7，9′：7′，9-diepoxylignan-3-O-β-D-glucopyranoside（**1**），was isolated from the rhizomes of *Curculigo capitulata*，along with eight known compounds（**2－9**）. Their structures were elucidated by spectroscopic and chemical methods and by comparison of their spectral data（MS，^{1}H and ^{13}C）with those reported in the literature. Compounds **2－7** have been obtained from this plant for the first time.

Key words： *Curculigo capitulata*；Hypoxidaceae；Lignan glycoside

The isolation and identification of some constituents from the rhizomes of *Curculigo capitulata*（Lour.）Ktze have been reported previously（Lee *et al*，1996；Chang *et al*，1998）. In this paper，we wish to report the isolation and structural elucidation of a new lignan glycoside，4，4′-dimethoxy-3′-hydroxy-7，9′：7′，9-diepoxylignan-3-O-β-D-glucopyranoside（**1**），as well as eight known compounds，including 5-hydroxy-2-O-β-D-glucopyranosylbenzyl-2′，6′-dimethoxy benzoate（**2**）（Kubo *et al*，1983；Chen *et al*，1999），Orcinol glucoside（**3**）（Chen *et al*，1999），4′，5，7-trihydroxy-flavone（**4**）（Ternai *et al*，1976），3，5-dihydroxytoluene（**5**），6，15α-epoxy-1β，4β-dihydroxy eudesmane（**6**）（Nianbai *et al*，1988），3-（4-hydroxy-3-methoxy-phenyl）-propenal（**7**）（Heba *et al*，1987），daucosterol（**8**）（Mei *et al*，2001）and 4-ethoxy-3-hydroxymethylphenol（**9**）（Lee *et al*，1996；Chang *et al*，1998）（Fig. 1）.

---

[*] Corresponding author

收稿日期：2003－07－23，2003－07－30 **接受发表**

作者简介：李宁（1972－）**女，在读博士研究生，主要从事植物化学的研究。**

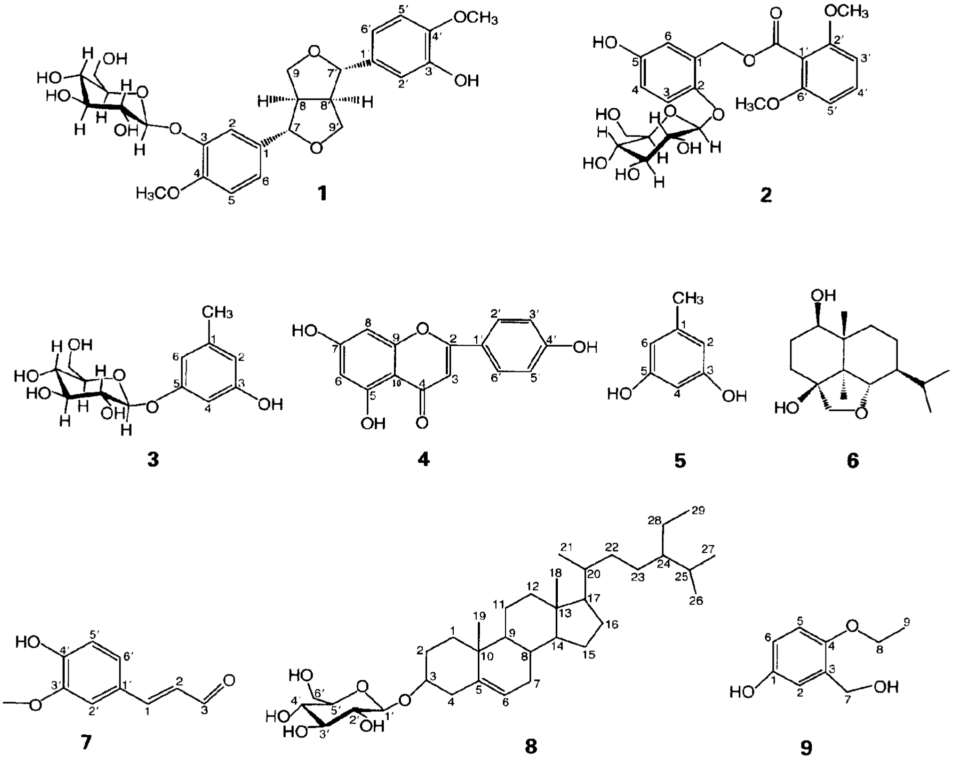

Fig. 1 Structure of compounds **1** – **9**

Compound **1** was obtained as white amorphous powder and had a molecular formula of $C_{26}H_{32}O_{11}$ (HRFAB-MS m/z $[M-1]^-$ 519.1877, calcd. 519.1866). According to the UV absorption at λ 279, 228 and 208 nm, and IR absorption at ν 1615 and 1515 cm^{-1}, it was evident that compound **1** was an aromatic compound. Inspection of FAB-MS and NMR spectra suggested that compound **1** possessed two phenyl groups, two methylenes, four methines, two methoxys and one glucose unit. HMQC and $^1H-^1H$ COSY spectra revealed the presence of the two fragments of -CH_2CHCH -(C – 9 to C – 7 and C – 9′ to C – 7′). Analysis of HMBC spectrum (Fig. 2) indicated that compound **1** was a lignan glycoside with a basic skeleton of 7, 9′ : 7′, 9-diepoxylignan and had a glucose unit at C – 3. Two methoxys were located at C – 4 and C – 4′ of the phenyl groups. On acetylation, the acetate of **1** was subjected to FAB-MS analysis, and showed ion at m/z 519 + 5 × 42 ($[M-1]^-$ + 5Ac) (729), which indicated the presence of one free hydroxy group linked with aromatic ring. NMR, HMQC and HMBC spectra showed that C – 3′ of phenyl group was a quaternary carbon signal at δ147.4, which revealed the hydroxy group located at C – 3′. The stereochemical configuration of compound **1** was verified by a NOESY experiment. The correlations only between H – 8 and H – 9, H – 8′ and H – 9, H – 8 and H – 9′ and H – 8′ and H – 9′ were observed (Fig. 2), but not observed between H – 7 and H – 8, H – 7 and H – 8′, H – 7′ and H – 8, and H – 7′ and H – 8′. The stereochemical configuration of compound **1** was also verified by the literature (Chiba *et al*, 1980). In the literature, ^{13}C NMR data, which were sensitive to the stereochemistry of lignan glycoside, were analysed. Thus we determined that H－7 and H－7′ were at β orientation and H－8 and H－8′ were at α orientation. Therefore, the chemical structure of compound **1** was deduced as 4, 4′-dimethoxy-3′-hydroxy-7, 9′∶7′, 9-diepoxylignan-3-O-β-D-glucopyrano side, which was new according to the literatures we had researched.

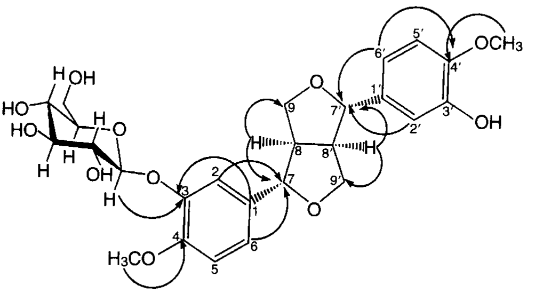

Fig. 2 Key HMBC correlations of compound 1

Experimental section

General Experimental Procedures [α]$_D$ was carried out on JASCO-20. IR spectra was recorded on a Bio-Rad FTS-135 spectrometer with KBr pellets. UV spectra was recorded on a UV 210A spectrometer. 1D-and 2D-NMR spectra were run on Bruker AM-400 and DRX-500 instruments with TMS as internal standard. The MS data were recorded on a VG Auto Spec-3000 spectrometer. TLC was carried on silica gel G (MEIJING) precoated plates. Spots were detected by spraying 5% sulfuric acid-ethanol solution followed by heating.

Plant Material Rhizomes of *C. capitulata* were collected from Xishuangbanna Botanical Garden and identified by Prof. Zhou Jun of Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences. A voucher specimen was deposited in the State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences.

Extraction and Isolation The air-dried and powered rhizomes of *C. captulata* (3 kg) were extracted with 85% EtOH (3 × 20 L) at room temperature, the combined extracts were evaporated in *vacuo*. The residue was suspended in H_2O and then passed on D101 resin column, in which the column was eluted with 95% EtOH. The EtOH eluent solution was concentrated in *vacuo* to give a residue (240 g), which was chromatographed on silica gel column (200－300 mesh) with $CHCl_3$-MeOH (7∶2) to give 8 fractions. Fractions 1 (10.0 g) and 2 (8.2 g) were chromatographed on silica gel column developed with petroleum-ether/chloroform and petroleum-ether/acetone repeatedly and finally afforded compounds **4** (12 mg), **5** (8 mg), **6** (4 mg), **7** (14 mg), 8 (20 mg) and **9** (13 mg), respectively. Fractions 3 (27.5 g), 4 (9.1 g) and 5 (7.8 g) were subjected to column chromatography and medium pressure column on silica gel with chloroform/acetone and chloroform/methanol as eluent repeatedly to afford compounds **1** (14 mg), **2** (15 mg) and **3** (710 mg).

Acid Hydrolysis of 1 Compound 1 was dotted on the silica gel G plate, placed and hanged in a sealed glass vessel with about 1 ml concentrated HCl at 70℃ for an hour for hydrolysis, cooled for a few minutes, the plate was taken out, and the HCl was volatilized with a ventilator. Authentic sugars were dotted to the plate, then the plate was developed with n-butanol-pyridine-water (6∶4∶3), and 5% sulfuric acid-ethanol solution as spray reagent followed by heating at 120℃. From compound 1 glucose was detected, R_f: glucose 0.40.

Acetylation of 1 Saponin (1 mg) was dissolved in Ac_2O-pyridine (1∶0.5) in a sealed micro-tube. After reacting at 60－70℃ for 6 h, the saponin acetate was subjected to FAB-MS analysis.

4, 4′-dimethoxy-3′-hydroxy-7, 9′∶7′, 9-diepoxylignan-3-O-β-D-glucopyranoside (1) $C_{26}H_{32}O_{11}$, white amorphous powder, $[\alpha]_D^{21}$ －54.69° (c 0.06, MeOH); IR ν_{max}^{KBr} 3436, 2929, 1615, 1272, 1073 cm^{-1}; UV λ_{max}^{MeOH} 208 (7.64×10^4), 228 (3.39×10^4), 279 (1.26×10^4) nm. ^{1}H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ: 6.92 (1H, d, J = 1.75 Hz, H－2), 6.84 (1H, d, J = 1.75 Hz, H－2′), 7.03 (1H, d, J = 8.35 Hz, H－5), 6.66 (1H, d, J = 8.35 Hz, H

－5′），6.80（1H，dd，J＝1.75，8.35 Hz，H－6），6.70（1H，dd，J＝1.75，8.35 Hz，H－6′），4.64（1H，d，J＝3.10 Hz，H－7），4.59（1H，d，J＝4.35 Hz，H－7′），3.01（1H，m，H－8），3.01（1H，m，H－8′），4.12（2H，m，H－9），3.75（2H，m，H－9′），3.76（3H，s，CH$_3$O－4），3.74（3H，s，CH$_3$O－4′），4.74（1H，d，J＝6.00 Hz，Glc. H－1），3.20－3.40（4H，m，Glc. H－2－5），3.58（1H，m，Glc. H－6a），3.75（1H，m，Glc. H－6b）；the data of ^{13}C NMR（125 MHz，CD$_3$OD）are shown in Table 1. FAB-MS *m/z*：519［M－1］$^-$，357［M－Glc］$^-$.

Table 1　^{13}C NMR spectral data of compound **1**（CD$_3$OD，125 MHz）

	^{13}C NMR		^{13}C NMR
1	137.5s	8*	55.5d
1′	133.8s	8′*	55.3d
2	111.7d	9	72.7t
2′	111.0d	9′	72.7t
3	147.5s	4-OCH$_3$	56.8q
3′	147.4s	4′-OCH$_3$	56.4q
4	151.0s		
4′	149.1s	Glucose	
5	118.0d	1	102.8d
5′	116.1d	2	74.9d
6	119.8d	3	77.8d
6′	120.0d	4	71.3d
7	87.0d	5	78.2d
7′	87.5d	6	62.5t

* data are changed.

5-hydroxy-2-O-β-D-glucopyranosylbenzyl-2′，6′-dimethoxybenzoate（curculigoside I）（2）　C$_{22}$H$_{26}$O$_{11}$，colorless needles（MeOH），mp 158－160℃，FAB$^+$ MS *m/z*：467［M＋1］$^+$，305［M-glc］$^+$；^{1}H NMR（500 MHz，CD$_3$OD）δ：6.97（1H，d，J＝8.85 Hz，H－3），6.59（1H，dd，J＝3.05，8.85 Hz，H－4），6.82（1H，d，J＝3.05 Hz，H－6），6.56（2H，d，J＝8.55 Hz，H－3′ and H－5′），7.23（1H，t，J＝8.55 Hz，H－4′），3.70（6H，s，OCH$_3$×2），5.36（1H，ABd，J＝13.45 Hz，phCH$_2$O-Ha），5.29（1H，ABd，J＝13.40 Hz，phCH$_2$O-Hb），4.65（1H，d，J＝7.30 Hz，H－1″），3.36（1H，m，H－2″），3.37（1H，m，H－3″），3.20（1H，m，H－4″），3.27（1H，m，H－5″），3.60（1H，dd，J＝5.00，12.20 Hz，Ha－6″），3.77（1H，dd，J＝2.15，12.25 Hz，Hb－6″）；^{13}C NMR（125 MHz，CD$_3$OD）δ：128.8（s，C－1），153.9（s，C－2），118.9（d，C－3），116.2（d，C－4），149.6（s，C－5），116.3（d，C－6），56.5（q，OCH$_3$×2），63.2（t，phCH$_2$O-），168.5（s，C＝O），114.2（s，C－1′），158.7（s，C－2′），105.1（d，C－3′），132.6（d，C－4′），105.1（d，C－5′），158.7（s，C－6′），104.3（d，C－1″），75.0（d，C－2″），78.1（d，C－3″），71.4（d，C－4″），78.0（d，C－5″），62.6（t，C－6″）.

orcinol glucoside（3）　C$_{13}$H$_{18}$O$_7$，colorless needles（MeOH），mp 132－133℃，FAB-MS *m/z*：285［M－1］$^-$，123［M－glc］$^-$；^{1}H NMR（400 MHz，CD$_3$OD）δ：2.11（3H，s，CH$_3$），6.32（1H，S，H－2），6.27（1H，s，H－4），6.19（1H，s，H－6），4.74（1H，d，J＝7.28 Hz，H－1′），3.20－3.36（4H，m，glc. H），3.61（1H，dd，J＝4.80，12.08 Hz，Ha－6′），3.79（1H，dd，J＝1.48，12.08 Hz，Hb－6′），10.09（1H，brs，C$_3$-OH）. ^{13}C NMR（100 MHz，CD$_3$OD）δ：160.4（s，C－1），102.6（d，C－2），159.6（s，C－3），110.1（d，C－4），141.6（s，C－5），111.6（d，C－6），102.5（d，C－1′），75.3（d，C－2′），78.4（d，C－3′），71.7（d，C－4′），78.3（d，C－5′），62.9（t，C－6′），22.1（q，CH$_3$）.

4′，5，7-trihydroxyflavone（4）　C$_{15}$H$_{10}$O$_5$，EI-MS *m/z*：270［M］$^+$. ^{1}H NMR（400 MHz，C$_5$D$_5$N）δ：6.15（1H，d，J＝2.00 Hz，H－6），6.34（1H，s，H－3），6.50（1H，d，J＝2.00 Hz，H－8），6.82（2H，d，J＝8.80 Hz，H－3′ and H－5′），7.75（2H，d，J＝8.80 Hz，H－2′ and H－6′）；^{13}C NMR（100 MHz，C$_5$D$_5$N）δ：166.1（s，C－2），104.1（d，C－3），183.0（s，C－4），158.7（s，C－5），100.2（d，C－6），164.8（s，C－7），95.1（d，C－8），163.4（s，C－9），105.2（s，C－10），122.5（s，C－1′），129.1（d，C－2′），117.1（d，C－3′），162.9（s，C－4′），117.1（d，C－5′），129.1（d，C－6′）.

3，5-dihydroxytoluene（orcinol）（5）　C$_7$H$_8$O$_2$，EI-MS *m/z*：124［M］$^+$. ^{1}H NMR（400 MHz，Me$_2$CO-d$_6$）δ：3.09（3H，s，H－7），6.05（2H，s，H－2，H－6），8.03（1H，s，H－4）；^{13}C NMR（100 MHz，Me$_2$CO-d$_6$）δ：140.5（s，C－1），108.3（d，C－2，C－6），159.3（s，C－3，C－5），100.6（d，C－4），21.5（q，C－7）.

6，15α-epoxy-1β，4β-dihydroxyeudesmane（6）　C$_{15}$H$_{26}$O$_3$，EI-MS *m/z*：254［M］$^+$. ^{1}H NMR（400 MHz，CDCl$_3$）δ：0.90（3H，d，J＝7.04 Hz，H－13），0.96（3H，d，J＝7.04 Hz，H－12），1.03（3H，s，H

-14），1.18（1H，d，J=12.08 Hz，H-5），1.23（1H，m，H-7），1.77（1H，m，Ha-2），1.94（1H，m，Hb-2），3.37（1H，dd，J=4.28，11.04 Hz，H-1），3.61（1H，d，J=9.32 Hz，Ha-15），3.72（1H，d，J=9.32 Hz，Hb-15），3.73（1H，dd，J=2.28，12.08 Hz，H-6）；^{13}C NMR（100 MHz，$CDCl_3$）δ：80.5（d，C-1），28.0（t，C-2），39.7（t，C-3），77.2（s，C-4），57.5（d，C-5），75.6（d，C-6），51.1（d，C-7），22.2（t，C-8），33.2（t，C-9），39.1（s，C-10），29.5（d，C-11），18.5（q，C-12），20.7（q，C-13），12.8（q，C-14），80.4（t，C-15）. EI-MS *m/z*（%）：254［M］$^+$（15.1），239［M-Me］$^+$（6.2），236［M-H_2O］$^+$（3.9），222［M-MeOH］$^+$（43.6），209（18.7），206（25.2），180（36.0），81（100）.

3-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-propenal（7） $C_{10}H_{10}O_3$，EI-MS *m/z*：178［M］$^+$. ^{1}H NMR（400 MHz，Me_2CO-d_6）δ：3.05（3H，s，OMe），5.78（1H，dd，J=7.80，15.60 Hz，H-2），6.03（1H，dd，J=2.85，8.04 Hz，H-6′），6.32（1H，d，J=8.00 Hz，H-5′），6.68（1H，d，J=2.85 Hz，H-2′），7.20（1H，d，J=15.60 Hz，H-1），8.76（1H，d，J=7.80 Hz，H-3）；^{13}C NMR（100 MHz，Me_2CO-d_6）δ：154.0（d，C-1），116.2（d，C-2），193.8（d，C-3），127.3（s，C-1′），116.7（d，C-2′），148.7（s，C-3′），150.9（s，C-4′），111.5（d，C-5′），127.0（d，C-6′），56.3（q，OMe）. EI-MS *m/z*（%）：178（100），167（62），149（80），137（72），119（38），107（67），91（41）.

daucosterol（8） $C_{35}H_{60}O_6$，white amorphous powder. FAB$^-$-MS *m/z*：576［M］$^-$，EI-MS *m/z*（%）：414［M-162］$^+$（5），396（100），382（27），231（10），187（7），147（24）.

4-ethoxy-3-hydroxymethylphenol（9） $C_9H_{12}O_3$，EI-MS *m/z*：168［M］$^+$. ^{1}H NMR（400 MHz，Me_2CO-d_6）δ：1.14（3H，t，J=7.04 Hz，H-9），3.01（2H，s，H-7），3.49（2H，q，J=7.04 Hz，H-8），6.53（1H，dd，J=3.02，8.50 Hz，H-6），6.60（1H，d，J=8.50 Hz，H-5），6.70（1H，d，J=3.02 Hz，H-2），7.62（1H，br s，C_7-OH），7.72（1H，br s，C_1-OH）；^{13}C NMR（100 MHz，Me_2CO-d_6）δ：148.7（s，C-1），115.3（d，C-2），126.3（s，C-3），151.1（s，C-4），115.7（d，C-5），116.5（d，C-6），69.0（t，C-7），66.3（t，C-8），15.5（q，C-9）.

Acknowledgements：The authors are grateful to the staffs of the analytical group at the State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China，Kunming Institute of Botany，Chinese Academy of Sciences for their measuring spectral data.

References：

Chang WL，Lee SS，1998. Norneolignan and phenols from *Curculigo capitulata*［J］. *Phytochemistry*，**49**：2133—2136

Chen CX（**陈昌祥**），Ni W（**倪伟**），Mei WL（**梅文莉**），1999. The glycosides from *Curculigo orchioides*［J］. *Acta Bot Yunnan*（**云南植物研究**），**21**：521—524

Chiba M，Hisada S，Nishibe S，*et al*，1980. ^{13}C NMR analysis of symplocosin and (+)-epipinoresinol glucoside［J］. *Phytochemistry*，**19**：335—336

Fang N，Yu S，Tom J，*et al*，1988. Terpenoids from *Ageratina saltillensis*［J］. *Phytochemistry*，**27**：3187—3196

Heba H Barakat，Mahmoud AM Nawwar，Joachim Buddrus，*et al*，1987. Niloticol，a phenolic glyceride and two phenolic aldehydes from the roots of *Tamarix nilotica*［J］. *Phytochemistry*，**26**：1837—1838

Kubo M，Namba K，Nagamoto N，*et al*，1983. A new phenolic glucoside，curculigoside from rhizomes of *Curculigo orchioides*［J］. *Planta Metica*，**47**：2—55

Lee SS，Chang WL，Chen CH，1996. Curcapitoside，a novel glucosyl-fused phenanthropyran isolated from *Curculigo capitulata*［J］. *Tetrahedron Letters*，**37**：4405—4408

Mei SX（**梅双喜**），Den YX（**邓运鑫**），Peng LY（**彭丽艳**），*et al*，2001. A new diterpene glycoside from *Isodon forrestii* in Lijiang［J］. *Acta Bot Yunnan*（**云南植物研究**），**23**：363—367

Ternai B，Markham KR，1976. Carbon-13 NMR studies of flavonoides-Ⅰ flavones and flavonols［J］. *Tetrahedron*，**32**：565—569